

CLIPPEDIMAGE= JP403131610A

PAT-NO: JP403131610A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 03131610 A

TITLE: RESIN PARTICLE AND PRODUCTION THEREOF

PUBN-DATE: June 5, 1991

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

HIRAI, OSAMU

UENO, KATSUTOSHI

INOUE, YOSHINORI

KUMAGAI, HIROKI

INT-CL (IPC): C08F020/22;B01J041/14 ;C08F002/18 ;C08F020/28 ;C08J003/16
;G01N030/48

ABSTRACT:

PURPOSE: To obtain the subject particle having weak hydrophobic nature, free from the influence of silanol and useful as a precursor of ion exchange resin by carrying out aqueous suspension polymerization of a specific methacrylate compound and a specific methacrylic acid ester of a polyol.

CONSTITUTION: The objective particle composed of a methacrylic acid ester copolymer containing 0.01-1 meq/g of the functional group of formula III and 0.5meq/g of hydroxyl group and free from the structure of formula II can be produced by the aqueous suspension polymerization of (A) a compound of formula

I (X is halogen; n is 1-25) (e.g. chloroethyl methacrylate), (B) a methacrylic acid ester of a polyol having hydroxyl group and free from the structure of formula II (R<SB>1</SB> to R<SB>3</SB> are H, alkyl, etc.) (e.g. glycerol dimethacrylate) and optionally (C) other methacrylic acid ester (e.g. methyl methacrylate). The amount of the component A is $\geq 0.15\text{wt.}\%$ and that of the component B is $\geq 30\text{wt.}\%$ based on the sum of the components A to C.

COPYRIGHT: (C)1991,JPO&Japio

⑫ 公開特許公報 (A) 平3-131610

⑬ Int. Cl. 5

C 08 F 20/22
 B 01 J 41/14
 C 08 F 2/18
 20/28
 C 08 J 3/16
 G 01 N 30/48

識別記号

MM S G 8620-4 J
 MB G 8017-4 G
 P 7107-4 J
 7918-4 F
 7621-2 G

庁内整理番号

⑭ 公開 平成3年(1991)6月5日

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全7頁)

⑮ 発明の名称 樹脂粒子及びその製造法

⑯ 特願 平1-268600

⑯ 出願 平1(1989)10月16日

⑰ 発明者 平井 修 茨城県日立市東町4丁目13番1号 日立化成工業株式会社
 茨城研究所内

⑰ 発明者 上野 勝利 茨城県日立市東町4丁目13番1号 日立化成工業株式会社
 茨城研究所内

⑰ 発明者 井上 嘉則 東京都武蔵野市中町2丁目9番32号 横河電機株式会社内

⑰ 発明者 熊谷 浩樹 東京都武蔵野市中町2丁目9番32号 横河電機株式会社内

⑰ 出願人 日立化成工業株式会社 東京都新宿区西新宿2丁目1番1号

⑰ 出願人 横河電機株式会社 東京都武蔵野市中町2丁目9番32号

⑰ 代理人 弁理士 若林 邦彦

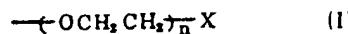
明細書

1. 発明の名称

樹脂粒子及びその製造法

2. 特許請求の範囲

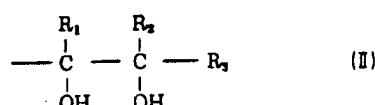
1.(a) 一般式(I)



[ただし、式中、Xはハロゲン原子を示し、nは1～25の整数を示す]で表わされる官能基0.01 meq/g～1 meq/g 及び

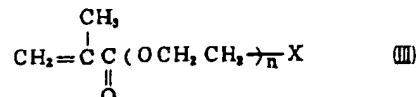
(b) 水酸基0.1 meq/g～5.0 meq/g を有し、

1.(c) 一般式(II)



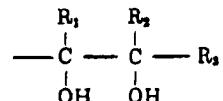
[ただし、式中、R₁、R₂及びR₃は、水素、アルキル基、水酸基又はハロゲン原子を示す]で表わされる化学構造を有さないメタクリル酸エステル共重合体からなる樹脂粒子。

2. 一般式(III)



[ただし、式中、Xはハロゲン原子を示し、nは1～25の整数を示す]で表わされる化合物(A)、

一般式(IV)



[ただし、式中、R₁、R₂及びR₃は水素、アルキル基、水酸基又はハロゲン原子を示す]で表わされる化学構造を有さず水酸基を有するポリオールのメタクリル酸エステル(B)及び必要に応じて使用される他のメタクリル酸エステル(C)を、(A)+(B)+(C)中の重量分率で(A)が少なくとも0.15重量%及び(B)が少なくとも3.0重量%となるように配合し、水性懸濁重合することを特徴とする樹脂粒子の製造法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は液体クロマトグラフィー等に適用されるイオン交換樹脂の前駆体として有用な、樹脂粒子及びその製造法に関する。

(従来の技術)

従来使用されている液体クロマトグラフィー用イオン交換樹脂の前駆体としては、

1) スチレン-ジビニルベンゼン共重合体 (武蔵義一編、カラム充填剤の選択と使い方、講談社 P 19, 1983 年)

2) シリカゲル (同上)

3) グリシジルメタクリレートとエチレングリコールジメタクリレートの共重合体粒子のグリシジル基を加水分解し、さらにエピクロルヒドリンを反応させたもの (特開平1-54004号公報)

などがある。

しかし、1)は疎水性が強い、2)はシラノール基の影響を受けやすい、3)は前記一般式(I)で表わされる構造 (1,2-ジオール構造) を有するので、ホウ酸系の化合物を含む溶離液を用いると、ホウ

酸と一般式(I)の1,2-ジオール構造部分とが反応し、陽イオンとなつてしまい不都合である。

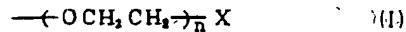
(発明が解決しようとする課題)

本発明は、疎水性が弱くシラノール基の影響がなく、ホウ酸とも反応しない、適用範囲及び適用条件裕度が広い液体クロマトグラフィー等に用いられるイオン交換樹脂の前駆体として有用な樹脂粒子及びその製造法に関する。

(課題を解決するための手段)

本発明は、

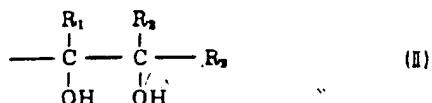
(a) 一般式(I)



[ただし、式中、Xはハロゲン原子を示し、nは1~25の整数を示す]で表わされる官能基0.01 meq/g~1 meq/g 及び

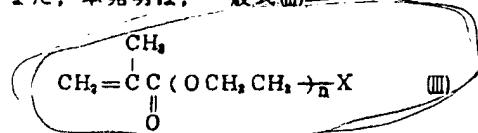
(b) 水酸基0.1 meq/g~5.0 meq/g を有し、

(c) 一般式(II)



[ただし、式中、R₁、R₂及びR₃は水素、アルキル基、水酸基又はハロゲン原子を示す]で表わされる化学構造を有さないメタクリル酸エステル共重合体からなる樹脂粒子に関する。

また、本発明は、一般式(III)。



[ただし、式中、Xはハロゲン原子を示し、nは1~25の整数を示す]で表わされる化合物(A)。

前記一般式(I)で表わされる化学構造を有さず、水酸基を有するポリオールのメタクリル酸エステル(B)及び必要に応じて使用される他のメタクリル酸エステル(C)を、(A)+(B)+(C)中の重量分率で(A)が少なくとも0.15重量%及び(B)が少なくとも3.0%重量%になるように配合し、水性懸濁重合することを特徴とする樹脂粒子の製造法に関する。

本発明における一般式(I)で表わされる官能基の-X部位はアミン等と反応させてイオン交換基を導入するために必要であり、その量は0.01 meq

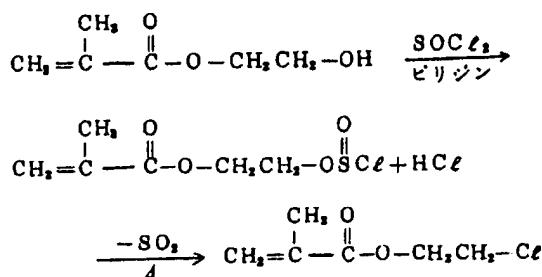
g~1 meq/g とされる。この量が少ないと十分なイオン交換能力が得られず、多すぎると迅速な分析が困難となる。

水酸基は樹脂粒子に親水性を付与するために必要であり、その量は0.1 meq/g~5.0 meq/g とされる。この量が少ないと、十分な親水性が得られず、多すぎると樹脂粒子製造時の懸濁系が不安定となる。ここで言う水酸基はホウ酸と反応して陽イオンとならないために、前記一般式(I)の水酸基以外のものである。

本発明における前記一般式(III)におけるハロゲン原子としては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素等があげられる。本発明における前記一般式(III)で表わされる化合物としては、例えば、クロロエチルメタクリレート、プロモエチルメタクリレート、クロロエトキシエチルメタクリレート、プロモエトキシエチルメタクリレート、クロロエトキシポリエチレンクリールメタクリレート (ポリエチレンクリールの重合度2~24)、プロモエトキシポリエチレンクリールメタクリ

レート(ポリエチレングリコールの重合度2～24)がある。

上記化合物で、例えば、クロロエチルメタクリレートは、下に示すように、2-ヒドロキシエチルメタクリレートを、ピリジン等中で、常法により塩化チオニルと反応させ(0℃～10℃, 2時間)、さらに加熱(50℃～70℃, 8時間)して得ることができる。



本発明における前記一般式(II)で表わされる化学構造を有さず、水酸基を有するポリマーのメタクリル酸エステル(B)は、1分子中にメタクリロイル基を少なくとも2個有する。これらの例としては、例えは、グリセリンジメタクリレート、トリ

物(A)、一般式(II)で表わされる化学構造を持たず水酸基を有するポリオールのメタクリル酸エステル(B)及び必要に応じて、他のメタクリル酸エステル(C)を(A)+(B)+(C)中の重量分率で(A)が少なくとも0.15重量%及び(B)が少なくとも30重量%になるように配合し、水性懸濁重合する必要がある。

(A)は多くとも70重量%及び(B)は多くとも99.85重量%とすることが好ましい。

本発明の樹脂粒子は、クロマトグラフィー用にカラムに密に充てんできること等から、球状であることことが好ましい。

水性懸濁重合は公知の重合法であり、水性媒体中で懸濁重合を行うものであるが、この水性媒体としては、水は必須であり、また、懸濁系の安定性を阻害しない範囲で水溶性有機溶媒を溶解した水を使用してもよい。

水性懸濁重合を使用するため好適な重量開始剤としては、過酸化ベンゾイル、過酸化ジクロルベンゾイル、過酸化ジクミル、過酸化ジー第3ブチル、2,5-ジ(ペルオキシベンゾエート)ヘキシル

メチロールプロパンジメタクリレート、テトラメチロールメタンジメタクリレート、テトラメチロールメタンジメタクリレート、トリメタクリレート、ソルビトール等の糖アルコールのベンタメタクリレートなどが挙げられる。

また、必要に応じて使用される他のメタクリル酸エステル(C)としては、例えば、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート等のアルキルメタクリレート、ヒドロキシエチルメタクリレート、ヒドロキシプロピルメタクリレート等のヒドロキシアルキルメタクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、プロピレングリコールジメタクリレート、ポリエチレングリコールジメタクリレート、ポリプロピレングリコールジメタクリレート、グリセリンのトリメタクリレート、トリメチロールプロパンのトリメタクリレート、テトラメチロールメタンのテトラメタクリレートなどが挙げられる。

樹脂粒子のイオン交換樹脂前駆体としての機能、耐圧性を考慮すると、一般式(Ⅲ)で表わされる化合物

ン-3,1,3-ビス(第3ブチルペルオキシソブロビル)ベンゼン, 過酸化ラウロイル, 過酢酸第3ブチル, 2,5-ジメチル-2,5-ジ(第3ブチルペルオキシ)ヘキシン-3,2,5-ジメチル-2,5-ジ(第3-ブチルペルオキシ)ヘキサン及び過安息香酸第3ブチル, メチルエチルケトンペルオキシド, メチルシクロヘキサンペルオキシド等の有機過酸化物, アゾビスイソブチロニトリル及びジメチルアゾジイソブチレート等のアゾ系化合物があり, これらの1種又は2種以上が使用できる。この使用量は, 聚合に供される化合物(单量体)の種類などにより決められるものであるが, 好ましくは单量体の総量に対して0.1~4.0重量%使用される。

また、分散剤として離溶性リン酸塩、水溶性高分子保護コロイドなどを重合系に添加することができる。

難溶性リン酸塩としては、リン酸三カルシウム、リン酸マグネシウム等がある。高分子保護コロイドとしては、ポリビニルアルコール、アルキルセ

ルロース、ヒドロキシアルキルセルロース、カルボキシアルキルセルロース等の水溶性セルロース誘導体、ポリアクリル酸ナトリウム等がある。難溶性リン酸塩は重合系に存在する物質量全量に対して0.01重量%以上、水溶性高分子保護コロイドは1~0.001重量%の範囲で使用されるのが好ましい。

その他、粒径調節等のために分散助剤として陰イオン系界面活性剤を重合系に添加したり、単量体や水と相溶しない有機溶媒の水への溶解性を低下させる等のために水溶性無機塩を重合系に添加することができる。

粒径調節等のために分散助剤として用いられる陰イオン系界面活性剤としては、例えば、ラクリルスルホン酸ナトリウム、ステアリルスルホン酸ナトリウム等のアルキルスルホン酸塩、ラクリルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ステアリルベンゼンスルホン酸ナトリウム等のアルキルベンゼンスルホン酸塩等がある。界面活性剤は重合系に存在する物量全量に対して、0.1重量%以下として

(A)+(B)+(C)の総量は、前記水と相溶しない有機溶媒の総量に対して1~50重量倍使用するのが好ましい。この場合、水性媒体としては、水が使用されるが、懸濁系の安定性を阻害しない範囲で水溶性有機溶媒を溶解して含む水を使用してもよい。

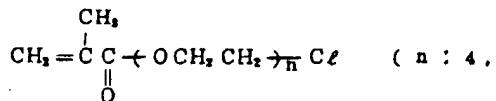
水性懸濁重合により得られた粒径1~200μm、好ましくは1~15μmの樹脂粒子は、必要に応じて分級して使用することができる。

本発明の樹脂粒子は、例えば、アミン等でトリートメント(例えば混合)し反応させることによりイオン交換機能を有する樹脂粒子とすることができます。

(実施例)

以下、実施例によつて本発明を詳細に説明する。

実施例1



日本油脂製ポリエチレングリコールモノメタクリ

使用されることが好ましい。

単量体や水と相溶しない有機溶媒の水への溶解性を低下させる等のために重合系に添加することのできる水溶性無機塩としては、塩化ナトリウム、塩化カリウム、塩化カルシウム、塩化マグネシウム等の塩化物塩、硫酸ナトリウム、硫酸カリウム、硫酸マグネシウム等の硫酸塩がある。これらの無機塩は水への溶解度の範囲内で使用できる。

一般式(Ⅲ)で表わされる化合物(A)、一般式(Ⅱ)で表わされる化学構造を持たず水酸基を有するポリオールのメタクリル酸エステル(B)、必要に応じて使用される他のメタクリル酸エステル(C)、分散剤、重合開始剤及び必要に応じて用いられる分散助剤、水と相溶しない有機溶媒等は、これらを予め混合して又は各自別々に水性媒体に添加して分散させることができ。この場合、よく分散させるために、ホモミキサー等により高速攪拌するのが好ましく、この高速攪拌は、重合初期まで行うことができる。これ以後の重合は、プロペラ攪拌機等を用いる普通の攪拌下に行うことができる。

レート、商品名ブレンマ-PE 200の塩素化物)12g、グリセリンジメタクリレート(日本油脂製、商品名ブレンマGMR)88g、フタル酸ジメチル100g及びアゾビスイソブチロニトリル0.5gの混合物を0.1重量%のポリビニルアルコール(重合度1500)水溶液1lに懸濁させ、ホモミキサーを使用して高速攪拌下、室温で1.0分間ほど混合し、その後普通のプロペラ攪拌装置に移して80℃で6時間反応させて、水及び有機溶媒に不溶な樹脂粒子を得た。この樹脂粒子を汎過して採集し、水2l、次いでメタノール2lで洗浄後、風乾し、本発明の樹脂粒子を得た。

このものの一般式(Ⅱ)で表わされる官能基の量は0.43meq/gであつた(元素分析による塩素の測定値1.5%より算出)。また、このものの水酸基の量は3.0meq/gであつた(塩化アセチル化法による)。

先に得た、本発明の樹脂粒子にイオン交換機能を付与するため、先に得た本発明の樹脂粒子を8~12μmに分級し、この樹脂粒子2gを100

ml 共栓付フラスコに秤りとり、30重量%トリエチルアミン水溶液1.5mlを加えてよく分散させ、60時間室温で振とうした。その後、樹脂粒子をろ過して採集した。採集した樹脂粒子(1)を内径5.0mm、長さ150mmのステンレスカラムに充てんしカラムAとし、クロマトグラムを測定した(第1図)。

クロマトグラム条件:

溶離液: 1.1 mM Na_2CO_3 / 0.3 mM NaHCO_3
(pH 9.0)

流速: 2 ml/min

サンプル: F^- 5 ppm, Cl^- 10 ppm, NO_3^- 15 ppm, Br^- 10 ppm, NO_2^- 30 ppm, PO_4^{3-} 30 ppm, SO_4^{2-} 40 ppm を含むサンプル液 100 ml

検出器: 電気伝導度検出器

また、先の測定とは別にカラムA 1.3 mM グルコン酸 / 1.3 mM ホウ酸 (pH 8.5) からなる溶離液を24時間2 ml/minの流速で通液し、ついで、1.1 mM Na_2CO_3 / 0.3 mM NaHCO_3 (pH

このものの一般式(I)で表わされる官能基は0 meq/gであつた。イオン交換機能を付与するために、このゲル粒子を8~12 μmに分級した(グリシル基量4.5 meq/g(塩酸ジオキサン法による))。

分級したゲル粒子2.0 gを0.5 N 硫酸200 ml中にて80°C 5時間反応させ、ゲル粒子のグリシル基を加水分解して、1,2-ジオール構造を有するゲル粒子を得た(グリシル基0.0 meq/g(塩酸ジオキサン法による)カルボン酸量0.0 meq/g(中和適定による))。またこのものの水酸基は10 meq/gであつた(塩化アセチル化法による)。

1,2-ジオール構造を有する前記ゲル粒子2 g、エチレングリコールジグリシルエーテル3 g、水素化ホウ素ナトリウム20 mg及び1 N 水酸化ナトリウム水溶液10 mlを混合し、40°Cで1.5時間反応させた。ついで、ろ過してゲルを採集し、メタノール500 ml及び水500 mlで洗浄した。このゲル粒子全量を水10 g及びトリエチルアミン2 gと混合し、40°C 4時間反応させ、ろ過

9.0)からなる溶離液を2時間2 ml/minの流速で通液し、その後、クロマトグラムを測定した(第2図)。

クロマトグラム条件は前記と同じとした。

第1図と第2図との比較から、ホウ酸系溶離液すなわち1.3 mM グルコン酸 / 1.3 mM ホウ酸 (pH 8.5) 通液してもクロマトグラムに変化がない、すなわち耐ホウ酸性があることが分かつた。

比較例1

メタクリル酸グリシンジル160 g、エチレングリコールジメタクリレート40 g、酢酸ブチル200 g及びアソビスイソブチロニトリル1.0 gの混合物を0.1重量%のポリビニルアルコール(重合度1500)水溶液に懸濁させ、ホモミキサーを使用して高速攪拌下、室温で10分間ほど混合し、その後普通のプロペラ攪拌装置に移して80°Cで6時間反応させて、水及び有機溶媒に不溶なゲル粒子を得た。このゲルをろ過して採集し、水2 l、次いでメタノール2 lで洗浄後風乾し、本発明の範囲外の樹脂粒子(ゲル粒子)を得た。

して採集した。

得られたゲル粒子(1)を内径5.0 mm、長さ150 mmのステンレスカラムに充てんしカラムBとし、クロマトグラムを測定した(第3図)。

クロマトグラム条件は前記のものと同じとした。

前記とは別に、前記カラムBに1.3 mM グルコン酸 / 1.3 mM ホウ酸 (pH 8.5) からなる溶離液を24時間2 ml/minの流速で通液し、ついで、1.1 mM Na_2CO_3 / 0.3 mM NaHCO_3 (pH 9.0) からなる溶離液を2時間2 ml/minの流速で通液し、その後、クロマトグラムを測定した(第4図)。

クロマトグラム条件は前記と同じものとした。

第3図と第4図との比較からカラムBは、ホウ酸系溶離液、すなわち1.3 mM グルコン酸 / 1.3 mM ホウ酸 (pH 8.5) 通液させるとクロマトグラムが変化し、ゲル粒子(1)の1,2-ジオール構造部と、ホウ酸が反応し、カラムの性能を劣下させ、耐ホウ酸性がないことが分かつた。

(発明の効果)

本発明の樹脂粒子は、疎水性が弱く、シラノ-

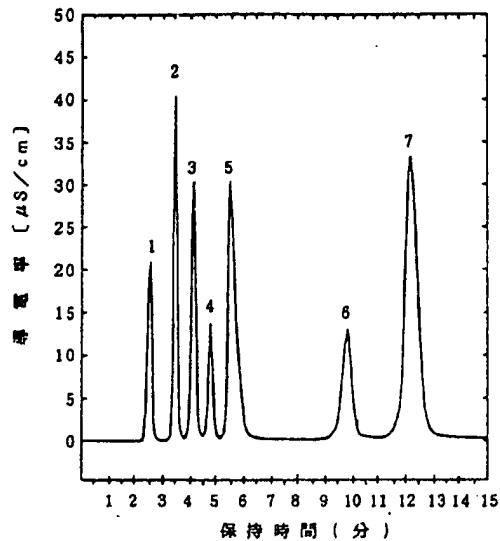
ル基の影響がなく、ホウ酸とも反応しない等の優れた特性を有するので、適用範囲及び適用条件幅度が広い液体クロマトグラフィ等に用いられるイオン交換樹脂の前駆体として有用である。

4. 図面の簡単な説明

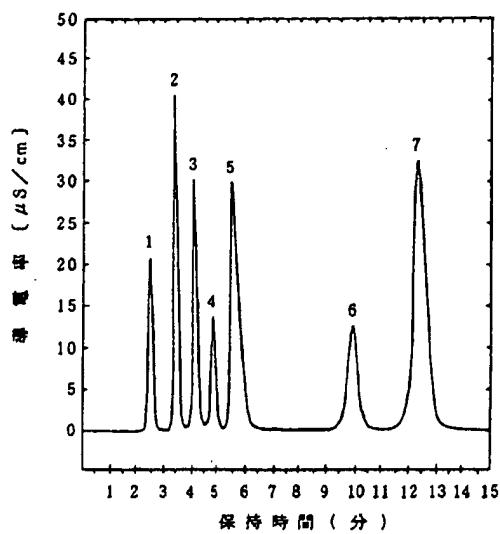
第1図は、実施例における樹脂粒子を充てん剤として用いたカラムAのクロマトグラムであり、第2図は、カラムAの耐ホウ酸性試験後のクロマトグラムであり、第3図は、比較例におけるゲル粒子を充てん剤として用いたカラムBのクロマトグラムであり、第4図は、カラムBの耐ホウ酸性試験後のクロマトグラムである。

符号の説明

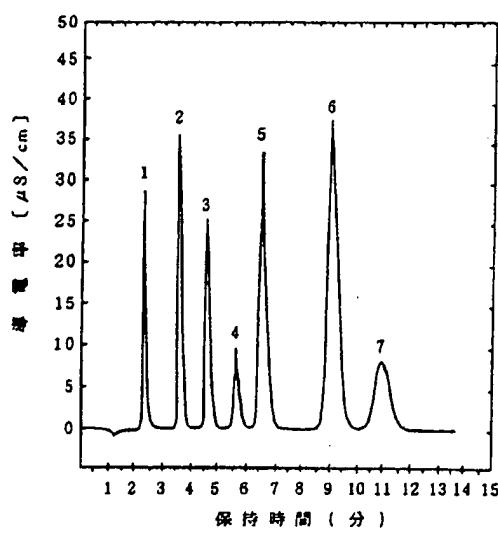
- 1 … フッ化物イオンの溶出ピーク
- 2 … 塩化物イオンの溶出ピーク
- 3 … 亜硝酸イオンの溶出ピーク
- 4 … 臭化物イオンの溶出ピーク
- 5 … 硝酸イオンの溶出ピーク
- 6 … リン酸イオンの溶出ピーク
- 7 … 硫酸イオンの溶出ピーク



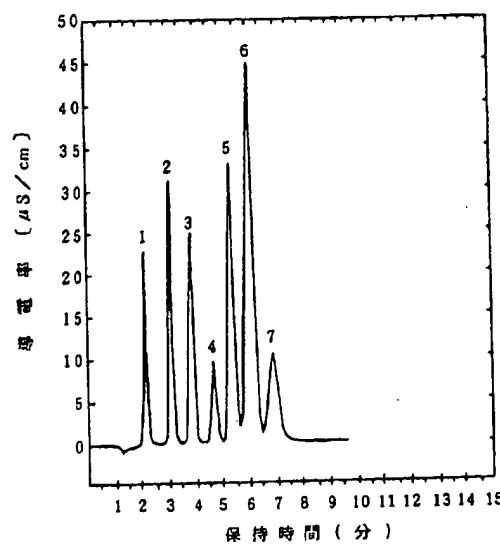
第 1 図



第 2 図



第 3 図



第 4 図

Request Form for Translation

U. S. Serial No. : 09/871,723

Requester's Name: DON WILSON
Phone No.: 308-2398
Fax No. : 703-872-9029
Office Location: CP3/18B-06
Art Unit/Org. : 1713
Group Director: STONE

Is this for Board of Patent Appeals? NO

Date of Request: 11/12/02

Date Needed By: 11/21/02

(Please do not write ASAP-indicate a specific date)

SPE Signature Required for RUSH:

Document Identification (Select One):

(Note: Please attach a complete, legible copy of the document to be translated to this form)

1. Patent Document No. 03-131610
Language JP
Country Code JP
Publication Date 6/91

No. of Pages _____ (filled by STIC)

2. Article Author _____
Language _____
Country _____

3. Other Type of Document _____
Country _____
Language _____

RECEIVED
TRANSLATIONS DIVISION
U.S.P.T.O. SCIENTIFIC LIBRARY
2002 MAY 12 PM 10:00
Document Delivery (Select Preference): E-mail
 Delivery to Exmr. Office/Mailbox Date: 11-27-02 (STIC Only)

Call for Pick-up Date: _____ (STIC Only)

STIC USE ONLY KLJ

Copy/Search MC
Processor: _____
Date assigned: 11-14
Date filled: 11-14
Equivalent found: _____ (Yes/No) ✓

Doc. No.: _____
Country: _____
Remarks: _____

Translation Branch
The world of foreign prior art to you.

Translations

PTO 2003-560

S.T.I.C. Translations Branch

Phone: 308-0881
Fax: 308-0989
Location: Crystal Plaza 3/4
Room 2C01

To assist us in providing the most cost effective service, please answer these questions:

Will you accept an English Language Equivalent?
Yes (Yes/No)

Will you accept an English abstract?
NO (Yes/No)

Would you like a consultation with a translator to review the document prior to having a complete written translation?
NO (Yes/No)

Check here if Machine Translation is not acceptable:
(It is the default for Japanese Patents, '93 and onwards with avg. 5 day turnaround after receipt)

Translation

Date logged in: 11-18-02

PTO estimated words: 3980

Number of pages: 12

In-House Translation Available: _____

In-House: _____

Translator: _____

Assigned: _____

Returned: _____

Contractor: _____

Name: MC

Priority: E

Sent: 11-13-02

Returned: 11-27-02

PTO 03-560

Japanese Kokai Patent Application
No. Hei 03[1991]-131610

RESIN PARTICLES AND PRODUCTION THEREOF

Osamu Hirai et al.

UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE
WASHINGTON, D.C. NOVEMBER 2002
TRANSLATED BY THE RALPH MCELROY TRANSLATION COMPANY

JAPANESE PATENT OFFICE
PATENT JOURNAL (A)
KOKAI PATENT APPLICATION NO. HEI 3[1991]-131610

Int. Cl. ⁵ :	C 08 F	20/22
	B 01 J	41/14
	C 08 F	2/18
		20/28
	C 08 J	3/16
	G 01 N	30/48
Sequence Nos. for Office Use:	8620-4J	
	8017-4G	
	7107-4J	
	7918-4F	
	7621-2G	
Filing No.:	Hei 3[1991]-268600	
Filing Date:	October 16, 1989	
Publication Date:	June 5, 1991	
No. of Claims:	2 (Total of 7 pages)	
Examination Request:	Not filed	

RESIN PARTICLES AND PRODUCTION THEREOF

[Jushiryuhshi oyobi sono seizoh houhoh]

Inventors:	Osamu Hirai et al.
Applicants:	Hitachi Kasei Co., Ltd. Yokokawa Electric Co., Ltd.

[There are no amendments to this patent.]

Claims

1. Resin particles comprising

/1*

* [Numbers in the right margin indicate pagination of the original foreign text.]

(a) 0.01 meq/g to 1 meq/g of a functional group shown in general formula (I)

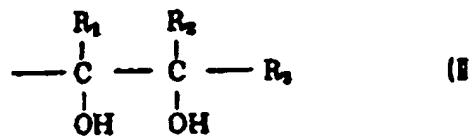


(wherein, in the formula, X is a halogen atom, and n is an integer in the range of 1 to 25), and

(b) 0.1 meq/g to 5.0 meq/g of hydroxyl groups, and

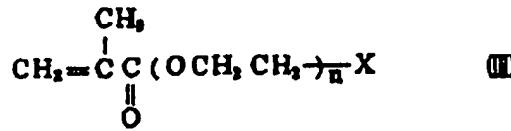
(c) a methacrylate copolymer free from the chemical structure shown in general formula

(II)

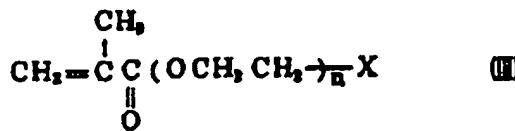


(wherein, in the formula, R₁, R₂ and R₃ are hydrogens, alkyl groups, hydroxyl groups or halogens).

2. A method of producing resin particles in which the compound shown in general formula (III)



(wherein, in the formula, X is a halogen atom and n is an integer in the range of 1 to 25) (A), a methacrylate of polyol having hydroxyl groups but free from the chemical structure shown in general formula (II)



(wherein, in the formula, R₁, R₂ and R₃ are hydrogens, alkyl groups, hydroxyl groups or halogens) (B), and other methacrylates used as needed (C) are mixed in such a manner that (A) is at least 0.15 wt% and (B) is at least 30 wt% in terms of the weight of (A)+(B)+(C), and an aqueous suspension polymerization reaction is carried out.

Detailed explanation of the invention

Industrial application field

The present invention pertains to resin particles that can be used effectively as a precursor of an ion exchange resin used for liquid chromatography, etc., and to a method of production thereof. /2

Prior art

As precursors of an ion exchange resin used for liquid chromatography currently in use,

1) styrene-divinyl benzene copolymer (Giichi Butoh, Selection and Use of Column Fillers, Kodansha Corp., p19, 1987 publication)

2) silica gel (same as above) and

3) a material produced by performing a hydrolysis reaction for glycidyl groups of copolymer particles of glycidyl methacrylate and ethylene glycol dimethacrylate and further performing a reaction with epichlorohydrin (Japanese Kokai Patent Application No. Hei 1[1989]-54004),

etc. can be mentioned.

The hydrophobicity is high in 1), 2) is likely to be influenced by silanol group, and the structure (1,2-diol structure) shown in the aforementioned general formula (II) is included in 3); thus, when an eluate containing a boric acid type compound is used, a reaction occurs between boric acid and the 1,2-diol structure portion shown in general formula (II) and a cation is formed, which is not desirable.

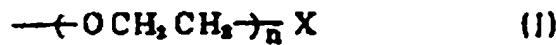
Problems to be solved by the invention

The present invention pertains to resin particles with low hydrophobicity and without silanol groups and that do not react with boric acid, and thus, can be effectively used as a precursor of an ion exchange resin for liquid chromatography, etc. that can be widely used under a variety of conditions, and to a method of production thereof.

Means to solve the problems

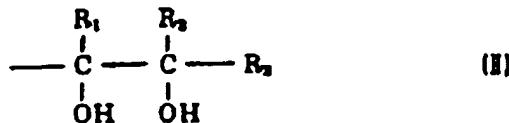
The present invention pertains to resin particles comprising

(a) 0.01 meq/g to 1 meq/g of a functional group shown in general formula (I)



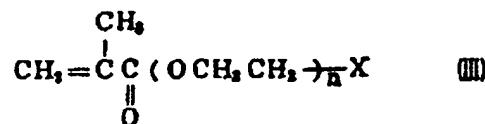
(wherein, in the formula, X is a halogen atom, and n is an integer in the range of 1 to 25), and

(b) 0.1 meq/g to 5.0 meq/g of hydroxyl groups, and
 (c) a methacrylate copolymer free from the chemical structure shown in general formula (II)



(wherein, in the formula, R_1 , R_2 and R_3 are hydrogens, alkyl groups, hydroxyl groups or halogens).

Furthermore, the present invention pertains to a method of production of resin particles in which the compound shown in general formula (III)



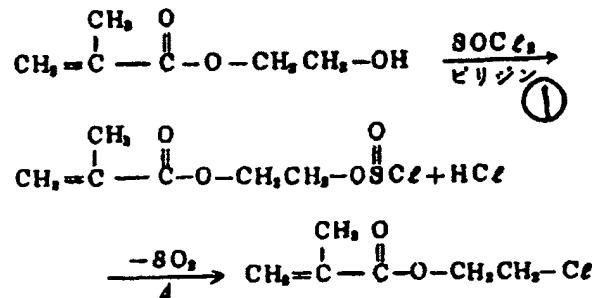
(wherein, in the formula, X is a halogen atom and n is an integer in the range of 1 to 25) (A), a methacrylate of a polyol having a hydroxyl group but free from the chemical structure shown in general formula (II) (B), and other methacrylates used as needed (C) are mixed in such a manner that (A) is at least 0.15 wt% and (B) is at least 30 wt% in terms of the weight of (A)+(B)+(C), and an aqueous suspension polymerization reaction is carried out.

The $-\text{X}$ position of the functional group shown in general formula (I) is essential for reaction with amines, etc. and to introduce an ion exchange group, and the amount used is in the range of 0.01 meq/g to 1 meq/g. When the above-mentioned minimum amount is not exceeded, adequate ion exchange performance cannot be achieved; on the other hand, when the maximum amount is exceeded, rapid analysis is impossible.

Hydroxyl groups are essential to provide hydrophilicity to the resin particles, and the amount used is in the range of 0.1 meq/g to 5 meq/g. When the above-mentioned minimum amount is not exceeded, an adequate hydrophilicity cannot be achieved; on the other hand, when the maximum amount is exceeded, the suspension system becomes unstable at the time of production of the resin particles. In this case, the hydroxyl groups are hydroxyl groups other than in the aforementioned general formula (II) so that cations are not formed as a result of reaction with boric acid.

For the halogen atom in the aforementioned general formula (III) used in the present invention, fluorine, chlorine, bromine, iodine, etc. can be mentioned. For the compound shown in the aforementioned general formula (III) used in the present invention, for example, chloroethyl methacrylate, bromoethyl methacrylate, chloroethoxy ethyl methacrylate, bromoethoxy ethyl methacrylate, chloroethoxy polyethylene glycol methacrylate (polymerization degree of polyethylene glycol of 2 to 24) and bromoethoxy polyethylene glycol methacrylate (polymerization degree of polyethylene glycol of 2 to 24) can be mentioned.

Among the above-mentioned compounds, for example, chloroethyl methacrylate, can be produced as usual by the reaction of 2-hydroxyethyl methacrylate with thionyl chloride in pyridine, etc. (0°C to 10°C, 2 h), and by further performing a heat-treatment (50°C to 70°C, 8 h).



Key: 1 Pyridine

The methacrylate of a polyol having hydroxyl groups used in the present invention does not have the chemical structure shown in the aforementioned general formula (II) (B) and includes at least two methacrylol groups in the molecule. For the above-mentioned component, for example, pentamethacrylates of sugar alcohols such as glycerol dimethacrylate, trimethylol propane dimethacrylate, tetramethylol methane dimethacrylate, tetramethylol methane trimethacrylate and sorbitol can be mentioned.

Furthermore, for other methacrylates used as needed (C), for example, alkyl methacrylates, such as methyl methacrylate and ethyl methacrylate, hydroxy alkyl methacrylates, such as hydroxyethyl methacrylate and hydroxypropyl methacrylate, ethylene glycol dimethacrylate, propylene glycol dimethacrylate, polyethylene glycol dimethacrylate, polypropylene glycol dimethacrylate, trimethacrylate of glycerol, trimethacrylate of trimethylol propane, tetramethacrylate of tetramethylol propane, etc. can be mentioned.

From the standpoint of function and pressure resistance of the resin particles as an ion exchange resin precursor, it is necessary to mix the compound shown in general formula (III) (A), a methacrylate of a polyol having hydroxyl groups but free from the chemical structure

shown in general formula (II) (B), and other methacrylates used as needed (C) in such a manner that (A) is at least 0.15 wt% and (B) is at least 30 wt% in terms of the weight of (A)+(B)+(C), and to perform an aqueous suspension polymerization reaction.

It is desirable when (A) is not more than 70 wt%, and (B) is not more than 99.85 wt%.

It is desirable for the resin particles of the present invention to have a spherical shape so that high-density filling of a column for chromatography is possible.

The aqueous suspension polymerization reaction is a known polymerization reaction method; suspension polymerization is performed in an aqueous medium, and in the aqueous medium, water is essential; furthermore, water with a dissolved water-soluble organic solvent may be used as well as long as the stability of the suspension system is not inhibited.

For a suitable polymerization initiator for the aqueous suspension polymerization reaction, organic peroxides such as benzoyl peroxide, dichlorobenzoyl peroxide, dicumyl peroxide, di-tert-butyl peroxide, 2,5-di(peroxy benzoate)hexyne-3,1,3-bis(tert-butylperoxyisopropyl)benzene, lauroyl peroxide, tert-butyl peracetate,

2,5-dimethyl-2,5-di(tert-butylperoxy)hexyne-3,2,5-dimethyl-2,5-di(tert-butylperoxy)hexane and tert-butyl benzoate, methyl ethyl ketone peroxide and methyl cyclohexanone peroxide, azo type compounds such as azobisisobutyronitrile and dimethyl azodiisobutyrate, can be mentioned, and furthermore, one or two or more different types of the above-mentioned materials may be used in combination. The amount used is determined based on the type of compound (monomer) used for the reaction, etc., and it is desirable when 0.1 to 4.0 wt% is used with respect to the total amount of the monomer.

Furthermore, an almost insoluble phosphate, a water-soluble polymer protective colloid, etc. may be added to the polymerization system as a dispersant.

For almost insoluble phosphates, calcium triphosphate, magnesium phosphate, etc. can be mentioned. For polymer protective colloids, polyvinyl alcohol, water-soluble cellulose derivatives such as an alkylcellulose, hydroxyalkylcellulose, and carboxyalkylcellulose, sodium polyacrylate, etc. can be mentioned. It is desirable to use at least 0.01 wt% of almost insoluble phosphate and 1 to 0.001 wt% of water-soluble polymer protective colloid for the total weight of the material in the polymerization system.

Furthermore, an anionic surfactant may be added to the polymerization system as a dispersing coagent for adjustment of the particle diameter, etc. or a water-soluble inorganic salt may be added to the polymerization system to reduce the solubility of the organic solvent that is insoluble in the monomer or water.

For the anionic surfactant used as a dispersing coagent for an adjustment of the particle diameter, etc., for example, alkyl sulfonates such as sodium lauryl sulfonate and sodium stearyl

sulfonate, alkyl benzene sulfonates such as sodium lauryl sulfonate, and sodium stearyl benzene sulfonate, etc. can be mentioned. It is desirable when 0.1 wt% or less of surfactant is used with respect to the total weight of the materials existing in the polymerization system.

For the water-soluble inorganic salt added to the reaction system for the purpose of reducing the water solubility of the organic solvent insoluble in monomer or water, chlorides such as sodium chloride, potassium chloride, calcium chloride and magnesium chloride, sulfates such as sodium sulfate, potassium sulfate and magnesium sulfate can be mentioned. The above-mentioned inorganic salts can be used in an amount where they are soluble in water.

The compound shown in general formula (III) (A), a methacrylate of a polyol having hydroxyl groups but free from the chemical structure shown in general formula (II) (B), and other methacrylates used as needed (C), dispersant, polymerization initiator, optional dispersing coagent, organic solvent insoluble in water, etc. can be added in the form of a mixture or independently to the aqueous medium and dispersing is performed. In this case, it is desirable when high-speed mixing is done by a homomixer, etc. to achieve adequate dispersion, and the above-mentioned high-speed mixing can be conducted up until the initial polymerization reaction. The polymerization from that point is carried out under normal stirring using a propeller stirring device.

It is desirable when 1 to 50 times the weight of the total amount of (A)+(B)+(C) is used for the total amount of the aforementioned organic solvent that is insoluble in water. In this case, water is used as the aqueous medium, and an appropriate amount of water with a dissolved water-soluble organic solvent may be used as long as the stability of the suspension system is not inhibited.

Resin particles with a particle diameter in the range of 1 to 200 μm , preferably, 1 to 15 μm , produced by the aqueous suspension polymerization reaction can be classified, as needed, and used.

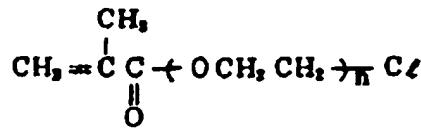
When a treatment (mixing, for example) is carried out for the resin particles of the present invention with an amine, for example, and a reaction is conducted, resin particles having ion exchange performance can be produced.

Application example

In the following, the present invention is explained in further detail with an application example.

Application Example 1

A mixture comprising 12 g of the compound shown below,



(n=4, product of Nippon Yushi Co., Ltd., polyethylene glycol monomethacrylate, chlorinated material of product known by product name, Blenmer [transliteration] PE 200), 88 g of glycerol dimethacrylate (product of Nippon Yushi Co., Ltd., product name, Blenmer [transliteration] GMR), 100 g of dimethylphthalate and 0.5 g of azobisisobutyronitrile were suspended in 1 L of an aqueous solution of 0.1 wt% polyvinyl alcohol (polymerization degree 1500), and high-speed stirring was provided using a homomixer; then, further mixing was done for 10 min at room temperature, and then, the mixture was transferred to a standard propeller stirring device and a reaction was performed at 80°C for 6 h and production of resin particles insoluble in water and organic solvent was achieved. Furthermore, filtration was performed for the above-mentioned resin particles produced and extraction was carried out; washing was done with 2 L of water; then, with 2 L of methanol, and air drying was further performed to produce resin particles of the present invention.

The concentration of the functional group of the above-mentioned material shown in general formula (I) was 0.43 meq/g (calculation based on a measured value of chlorine of 1.5% based on elemental analysis). Furthermore, the amount of hydroxyl groups of the above-mentioned material was 3.0 meq/g (based on chlorinated acetylation method).

In order to provide ion exchange capability to the resin particles of the present invention produced above, the resin particles of the present invention produced above were classified into 8 to 12 μm , then, 2 g of the above-mentioned resin particles were measured into a 100 mL flask with a ground stopper, 15 mL of 30 wt% trimethylamine aqueous solution were added and thorough dispersing was performed; then shaking was done at room temperature for 60 h. Subsequently, filtration was performed for the resin particles and extraction was achieved. The extracted resin particles (a) were used to fill a stainless steel column having an inner diameter of 5.0 mm and length of 150 mm to form column A and measurement of a chromatogram was performed (Figure 1).

/5

Chromatogram conditions:

Eluate: 1.1 mM Na_2CO_3 /0.3 mM NaHCO_3 (pH 9.0)

Flow rate: 2 mL/min

Sample: 100 mL sample solution containing F^- 5 ppm, Cl^- 10 ppm, NO_2^- 15 ppm, Br^- 10 ppm, NO_3^- 30 ppm, PO_4^{3-} 30 ppm, SO_4^{2-} 40 ppm

Detector: Conductance detector

Furthermore, apart from the above-mentioned measurements, an eluate consisting of 1.3 mM gluconic acid/1.3 mM boric acid (pH 8.5) was fed to column A at a flow rate of 2 mL/min for 24 h, then, an eluate consisting of 1.1 mM Na₂CO₃/0.3 mM NaHCO₃ (pH 9.0) was fed at a flow rate of 2 mL/min for 2 h and measurement of a chromatogram was performed (Figure 2).

The chromatogram conditions used in this case were the same as above.

When comparison is made between Figure 1 and Figure 2, no change is observed when a boric acid type eluate, namely, 1.3 mM gluconic acid/1.3 mM boric acid (pH 8.5) was fed. In other words, boric acid resistance was confirmed.

Comparative Example 1

A mixture comprising 160 g of glycidyl methacrylate, 40 g of ethylene glycol dimethacrylate, 200 g of butyl acetate, and 1.0 g of azobisisobutyronitrile was suspended in a 0.1 wt% polyvinyl alcohol (polymerization degree 1500) aqueous solution, and high-speed stirring was performed using a homomixer, then, mixing was further performed for 10 min at room temperature, and then, the mixture was transferred to a standard propeller stirring device and a reaction was performed at 80°C for 6 h and production of gel particles insoluble in water and organic solvents was achieved. Furthermore, filtration was performed for the above-mentioned gel particles produced and extraction was performed, washing was done with 2 L of water; then, with 2 L of methanol, and air drying was further performed to produce resin particles (gel particles) outside the range of the present invention. The amount of the functional group of the above-mentioned material shown in general formula (I) was 0 meq/g. In order to provide ion exchange capability to the above-mentioned gel particles, the gel particles produced above were classified into 8 to 12 µm (glycidyl group content 4.5 meq/g (based on hydrochloric acid-dioxane method)).

A reaction was performed for 20 g of the above-mentioned classified gel particles in 200 mL of 0.5 N sulfuric acid at 80°C for 5 h; then, a hydrolysis reaction was performed for the glycidyl group in the gel particles so as to produce gel particles having a 1,2-diol structure (glycidyl group 0.0 meq/g (based on hydrochloric acid-dioxane met had carboxylic acid 0.0 meq/g (based on neutralizing titration)).

Furthermore, the hydroxyl group concentration in the above-mentioned material was 10 meq/g (based on chlorinated acetylation method).

Furthermore, mixing was performed for 2 g of the aforementioned gel particles having a 1,2-diol structure, 3 g of ethylene glycol diglycidyl ether, 20 mg of borosodium hydride and 10 mL of 1N sodium hydroxide aqueous solution, and a reaction was performed at 40°C for 1.5 h. Subsequently, filtration was performed and extraction of the gel was achieved, and washing was done in 500 mL of methanol, [and then, in] 500 mL of water. Furthermore, mixing was

performed for all of the above-mentioned gel particles, 10 g of water and 2 g of triethylamine, and a reaction was performed at 40°C for 4 h, filtration was performed and extraction was further performed.

The gel particles (b) produced were filled in a stainless steel column with an inner diameter of 5.0 mm and length of 150 mm to form column B, and measurement of a chromatogram was performed (Figure 3).

The chromatogram conditions used in this case were the same as above.

Furthermore, apart from the above-mentioned measurement, an eluate consisting of 1.3 mM gluconic acid/1.3 mM boric acid (pH 8.5) was fed to column B at a flow velocity of 2 mL/min for 24 h; then, an eluate consisting of 1.1 mM Na₂CO₃/0.3 mM NaHCO₃ (pH 9.0) was fed at a flow rate of 2 mL/min for 2 h and measurement of a chromatogram was performed (Figure 4).

The chromatogram conditions used in this case were the same as above.

When comparison is made between Figure 3 and Figure 4, when a boric acid type eluate, namely, 1.3 mM gluconic acid/1.3 mM boric acid (pH 8.5) was fed, a change in the chromatogram was observed, and a reaction occurs between the 1,2-diol structure of the gel particles (b) and boric acid and the column performance is reduced, and boric acid resistance was absent.

Effect of the invention

The resin particles of the present invention exhibit excellent properties such as low hydrophobicity, a silanol group influence is absent, and reaction with boric acid, does not occur and said particles can be used effectively as a precursor of an ion exchange resin for liquid chromatography, etc. that can be widely used under a variety of conditions. /6

Brief description of the figures

Figure 1 is a chromatogram of column A where the resin particles of an application example of the present invention are used as a filler, Figure 2 is a chromatogram of column A after a boric acid resistance test, Figure 3 is the chromatogram of column B where gel particles of a comparative example are used as a filler and Figure 4 is a chromatogram of column B after a boric acid resistance test.

Explanation of symbols

- 1 ... Elution peak of fluoride ion
- 2 ... Elution peak of chloride ion
- 3 ... Elution peak of nitrous acid ion

4 ... Elution peak of bromide ion
 5 ... Elution peak of nitric acid ion
 6 ... Elution peak of phosphoric acid ion
 7 ... Elution peak of sulfuric acid ion

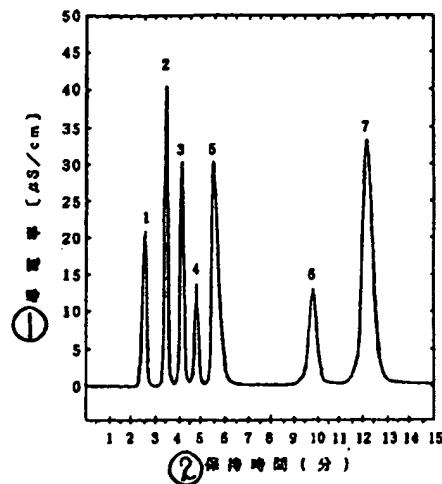


Figure 1

Key: 1 Conductivity
 2 Retention time (min)

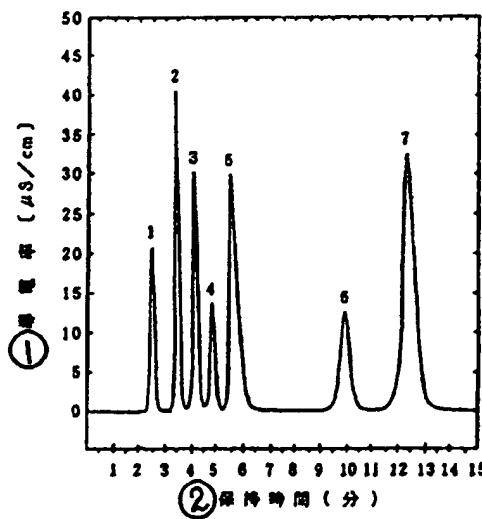


Figure 2

Key: 1 Conductivity
 2 Retention time (min)

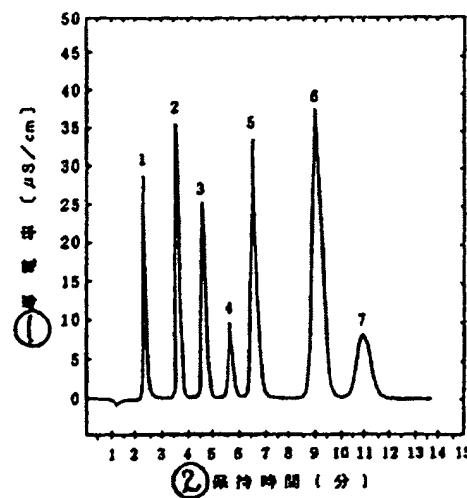


Figure 3

Key: 1 Conductivity
2 Retention time (min)

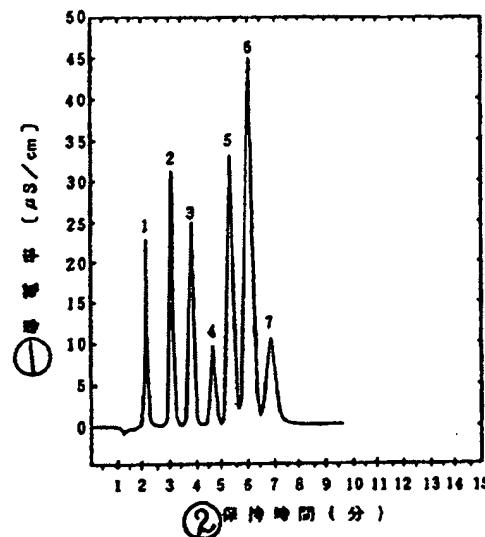


Figure 4

Key: 1 Conductivity
2 Retention time (min)

⑪ 公開特許公報 (A) 平3-131610

⑫ Int. Cl. 5

C 08 F 20/22
 B 01 J 41/14
 C 08 F 2/18
 20/28
 C 08 J 3/16
 G 01 N 30/48

識別記号

MMS G 8620-4J
 M B G 8017-4G
 7107-4J
 P 7918-4F
 7621-2G

庁内整理番号

⑬ 公開 平成3年(1991)6月5日

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全7頁)

⑭ 発明の名称 樹脂粒子及びその製造法

⑮ 特願 平1-268600

⑯ 出願 平1(1989)10月16日

⑰ 発明者 平井 修 茨城県日立市東町4丁目13番1号 日立化成工業株式会社
 茨城研究所内

⑰ 発明者 上野 勝利 茨城県日立市東町4丁目13番1号 日立化成工業株式会社
 茨城研究所内

⑰ 発明者 井上 嘉則 東京都武蔵野市中町2丁目9番32号 横河電機株式会社内

⑰ 発明者 熊谷 浩樹 東京都武蔵野市中町2丁目9番32号 横河電機株式会社内

⑰ 出願人 日立化成工業株式会社 東京都新宿区西新宿2丁目1番1号

⑰ 出願人 横河電機株式会社 東京都武蔵野市中町2丁目9番32号

⑰ 代理人 弁理士 若林 邦彦

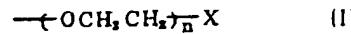
明細書

1. 発明の名称

樹脂粒子及びその製造法

2. 特許請求の範囲

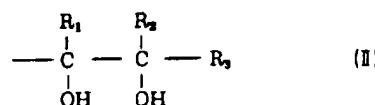
1. (a) 一般式(I)



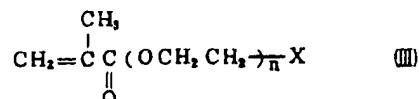
〔ただし、式中、Xはハロゲン原子を示し、nは1～25の整数を示す〕で表わされる化合物(A),
 $\text{meq/g} \sim 1 \text{ meq/g}$ 及び

(b) 水酸基 $0.1 \text{ meq/g} \sim 5.0 \text{ meq/g}$ を有し。

1. (c) 一般式(II)

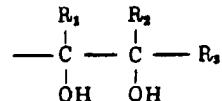


〔ただし、式中、R₁、R₂及びR₃は、水素、アルキル基、水酸基又はハロゲン原子を示す〕で表わされる化学構造を有さず水酸基を有するポリオールのメタクリル酸エステル(B)及び必要に応じて使用される他のメタクリル酸エステル(C)を、(A)+(B)+(C)中の重量分率で(A)が少なくとも0.15重量%及び(B)が少なくとも3.0重量%となるように配合し、水性懸濁重合することを特徴とする樹脂粒子の製造法。



〔ただし、式中、Xはハロゲン原子を示し、nは1～25の整数を示す〕で表わされる化合物(A),

一般式(II)



〔ただし、式中、R₁、R₂及びR₃は水素、アルキル基、水酸基又はハロゲン原子を示す〕で表わされる化学構造を有さず水酸基を有するポリオールのメタクリル酸エステル(B)及び必要に応じて使用される他のメタクリル酸エステル(C)を、(A)+(B)+(C)中の重量分率で(A)が少なくとも0.15重量%及び(B)が少なくとも3.0重量%となるように配合し、水性懸濁重合することを特徴とする樹脂粒子の製造法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は液体クロマトグラフィー等に適用されるイオン交換樹脂の前駆体として有用な、樹脂粒子及びその製造法に関する。

(従来の技術)

従来使用されている液体クロマトグラフィー用イオン交換樹脂の前駆体としては、

1) スチレン-ジビニルベンゼン共重合体 (武藤義一編, カラム充填剤の選択と使い方, 講談社 P 19, 1983年)

2) シリカゲル (同上)

3) グリシジルメタクリレートとエチレンクリコールジメタクリレートの共重合体粒子のグリシジル基を加水分解し、さらにエピクロルヒドリンを反応させたもの (特開平1-54004号公報)

などがある。

しかし、1)は疎水性が強い、2)はシラノール基の影響を受けやすい、3)は前記一般式(I)で表わされる構造(1,2-ジオール構造)を有するので、ホウ酸系の化合物を含む溶離液を用いると、ホウ

酸と一般式(I)の1,2-ジオール構造部分とが反応し、陽イオンとなつてしまい不都合である。

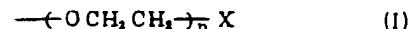
(発明が解決しようとする課題)

本発明は、疎水性が弱くシラノール基の影響がなく、ホウ酸とも反応しない、適用範囲及び適用条件裕度が広い液体クロマトグラフィー等に用いられるイオン交換樹脂の前駆体として有用な樹脂粒子及びその製造法に関する。

(課題を解決するための手段)

本発明は、

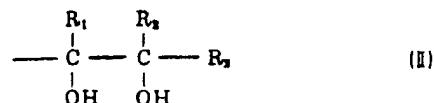
(a) 一般式(I)



[ただし、式中、Xはハロゲン原子を示し、nは1~25の整数を示す]で表わされる官能基0.01 meq/g~1 meq/g及び

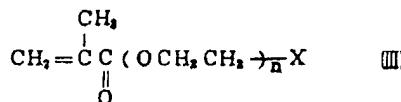
(b) 水酸基0.1 meq/g~5.0 meq/gを有し、

(c) 一般式(II)



[ただし、式中、R₁、R₂及びR₃は水素、アルキル基、水酸基又はハロゲン原子を示す]で表わされる化学構造を有さないメタクリル酸エステル共重合体からなる樹脂粒子に関する。

また、本発明は、一般式(III)



[ただし、式中、Xはハロゲン原子を示し、nは1~25の整数を示す]で表わされる化合物(A)、

前記一般式(I)で表わされる化学構造を有さず、水酸基を有するポリオールのメタクリル酸エステル(B)及び必要に応じて使用される他のメタクリル酸エステル(C)を、(A)+(B)+(C)中の重量分率で(A)が少なくとも0.15重量%及び(B)が少なくとも3.0重量%になるように配合し、水性懸濁重合することを特徴とする樹脂粒子の製造法に関する。

本発明における一般式(I)で表わされる官能基の-X部位はアミン等と反応させてイオン交換基を導入するために必要であり、その量は0.01 meq/

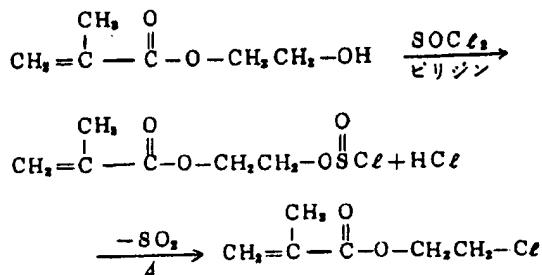
g~1 meq/gとされる。この量が少ないと十分なイオン交換能力が得られず、多すぎると迅速な分析が困難となる。

水酸基は樹脂粒子に親水性を付与するために必要であり、その量は0.1 meq/g~5.0 meq/gとされる。この量が少ないと、十分な親水性が得られず、多すぎると樹脂粒子製造時の懸濁系が不安定となる。ここで言う水酸基はホウ酸と反応して陽イオンとならないために、前記一般式(I)の水酸基以外のものである。

本発明における前記一般式(III)におけるハロゲン原子としては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素等があげられる。本発明における前記一般式(III)で表わされる化合物としては、例えば、クロロエチルメタクリレート、プロモエチルメタクリレート、クロロエトキシエチルメタクリレート、プロモエトキシエチルメタクリレート、クロロエトキシポリエチレンクリコールメタクリレート(ポリエチレンクリコールの重合度2~24)、プロモエトキシポリエチレンクリコールメタクリ

レート(ポリエチレングリコールの重合度2~24)がある。

上記化合物で、例えば、クロロエチルメタクリレートは、下に示すように、2-ヒドロキシエチルメタクリレートを、ビリジン等中で、常法により塩化チオニルと反応させ(0℃~10℃、2時間)、さらに加熱(50℃~70℃、8時間)して得ることができる。



本発明における前記一般式(I)で表わされる化学構造を有さず、水酸基を有するポリ^オキールのメタクリル酸エステル(B)は、1分子中にメタクリロイル基を少なくとも2個有する。これらの例としては、例えば、グリセリンジメタクリレート、トリ

物(A)、一般式(I)で表わされる化学構造を持たず水酸基を有するポリオールのメタクリル酸エステル(B)及び必要に応じて、他のメタクリル酸エステル(C)を(A)+(B)+(C)中の重量分率で(A)が少なくとも0.15重量%及び(B)が少なくとも30重量%になるように配合し、水性懸濁重合する必要がある。

(A)は多くとも70重量%及び(B)は多くとも9.9.8.5重量%とすることが好ましい。

本発明の樹脂粒子は、クロマトグラフィー用にカラムに密に充てんできること等から、球状であることが好ましい。

水性懸濁重合は公知の重合法であり、水性媒体中で懸濁重合を行うものであるが、この水性媒体としては、水は必須であり、また、懸濁系の安定性を阻害しない範囲で水溶性有機溶媒を溶解した水を使用してもよい。

水性懸濁重合を使用するため好適な重量開始剤としては、過酸化ベンジル、過酸化ジクロルベンゾイル、過酸化ジクミル、過酸化ジ-第3ブチル、2.5-ジ(ペルオキシベンゾエート)ヘキシ

メチロールプロパンジメタクリレート、テトラメチロールメタンジメタクリレート、テトラメチロールメタンメタクリレート、ソルビトール等の糖アルコールのベンタメタクリレートなどが挙げられる。

また、必要に応じて使用される他のメタクリル酸エステル(C)としては、例えば、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート等のアルキルメタクリレート、ヒドロキシエチルメタクリレート、ヒドロキシアルキルメタクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、プロビレングリコールジメタクリレート、ポリエチレングリコールジメタクリレート、ポリプロピレングリコールジメタクリレート、グリセリンのトリメタクリレート、トリメチロールプロパンのトリメタクリレート、テトラメチロールメタンのテトラメタクリレートなどが挙げられる。

樹脂粒子のイオン交換樹脂前駆体としての機能、耐圧性を考慮すると、一般式(III)で表わされる化

ン-3,1,3-ビス(第3ブチルペルオキシソブロビル)ベンゼン、過酸化ラクロイル、過酢酸第3ブチル、2.5-ジメチル-2.5-ジ(第3ブチルペルオキシ)ヘキシン-3,2.5-ジメチル-2.5-ジ(第3-ブチルペルオキシ)ヘキサン及び過安息香酸第3ブチル、メチルエチルケトンペルオキシド、メチルシクロヘキサンペルオキシド等の有機過酸化物、アゾビスイソブチロニトリル及びジメチルアゾジイソブチレート等のアゾ系化合物があり、これらの1種又は2種以上が使用できる。この使用量は、重合に供される化合物(単量体)の種類などにより決められるものであるが、好ましくは単量体の総量に対して0.1~4.0重量%使用される。

また、分散剤として難溶性リン酸塩、水溶性高分子保護コロイドなどを重合系に添加することができる。

難溶性リン酸塩としては、リン酸三カルシウム、リン酸マグネシウム等がある。高分子保護コロイドとしては、ポリビニルアルコール、アルキルセ

ルロース、ヒドロキシアルキルセルロース、カルボキシアルキルセルロース等の水溶性セルロース誘導体、ポリアクリル酸ナトリウム等がある。難溶性リン酸塩は重合系に存在する物質全量に対して0.01重量%以上、水溶性高分子保護コロイドは1~0.001重量%の範囲で使用されるのが好ましい。

その他、粒径調節等のために分散助剤として陰イオン系界面活性剤を重合系に添加したり、単量体や水と相溶しない有機溶媒の水への溶解性を低下させる等のために水溶性無機塩を重合系に添加することができる。

粒径調節等のために分散助剤として用いられる陰イオン系界面活性剤としては、例えば、ラクリルスルホン酸ナトリウム、ステアリルスルホン酸ナトリウム等のアルキルスルホン酸塩、ラクリルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ステアリルベンゼンスルホン酸塩等がある。界面活性剤は重合系に存在する物質全量に対して、0.1重量%以下として

(A)+(B)+(C)の総量は、前記水と相溶しない有機溶媒の総量に対して1~50重量倍使用するのが好ましい。この場合、水性媒体としては、水が使用されるが、懸濁系の安定性を阻害しない範囲で水溶性有機溶媒を溶解して含む水を使用してもよい。

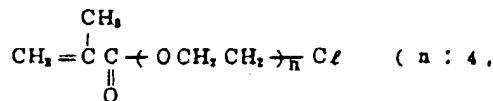
水性懸濁重合により得られた粒径1~200μm、好ましくは1~15μmの樹脂粒子は、必要に応じて分級して使用することができる。

本発明の樹脂粒子は、例えば、アミン等でトリートメント(例えば混合)し反応させることによりイオン交換機能を有する樹脂粒子とすることができます。

(実施例)

以下、実施例によつて本発明を詳細に説明する。

実施例1



日本油脂製ポリエチレングリコールモノメタクリ

使用されることが好ましい。

単量体や水と相溶しない有機溶媒の水への溶解性を低下させる等のために重合系に添加することのできる水溶性無機塩としては、塩化ナトリウム、塩化カリウム、塩化カルシウム、塩化マグネシウム等の塩化物塩、硫酸ナトリウム、硫酸カリウム、硫酸マグネシウム等の硫酸塩がある。これらの無機塩は水への溶解度の範囲内で使用できる。

一般式(Ⅲ)で表わされる化合物(A)、一般式(Ⅱ)で表わされる化学構造を持たず水酸基を有するポリオールのメタクリル酸エステル(B)、必要に応じて使用される他のメタクリル酸エステル(C)、分散剤、重合開始剤及び必要に応じて用いられる分散助剤、水と相溶しない有機溶媒等は、これらを予め混合して又は各自別々に水性媒体に添加して分散させることができる。この場合、よく分散させるために、ホモミキサー等により高速攪拌するのが好ましく、この高速攪拌は、重合初期まで行うことができる。これ以後の重合は、プロペラ攪拌機等を用いる普通の攪拌下に行うことができる。

レート、商品名ブレンマーPE200の塩素化物)12g、グリセリンジメタクリレート(日本油脂製、商品名ブレンマGMR)88g、フタル酸ジメチル100g及びアゾビスイソブチロニトリル0.5gの混合物を0.1重量%のポリビニルアルコール(重合度1500)水溶液1Lに懸濁させ、ホモミキサーを使用して高速攪拌下、室温で10分間ほど混合し、その後普通のプロペラ攪拌装置に移して80°Cで6時間反応させて、水及び有機溶媒に不溶な樹脂粒子を得た。この樹脂粒子を汎過して採集し、水2L、次いでメタノール2Lで洗浄後、風乾し、本発明の樹脂粒子を得た。

このものの一般式(Ⅰ)で表わされる官能基の量は0.43meq/gであつた(元素分析による塩素の測定値15%より算出)。また、このものの水酸基の量は3.0meq/gであつた(塩化アセチル化法による)。

先に得た、本発明の樹脂粒子にイオン交換機能を付与するために、先に得た本発明の樹脂粒子を8~12μmに分級し、この樹脂粒子2gを100

ml 共栓付フラスコに秤りとり、30重量%トリメチルアミン水溶液1.5mlを加えてよく分散させ、60時間室温で振とうした。その後、樹脂粒子をろ過して採集した。採集した樹脂粒子(1)を内径5.0mm、長さ150mmのステンレスカラムに充てんしカラムAとし、クロマトグラムを測定した(第1図)。

クロマトグラム条件:

溶離液: 1.1 mM Na₂CO₃ / 0.3 mM NaHCO₃
(pH 9.0)

流速: 2 ml/min

サンプル: F⁻ 5 ppm, Cl⁻ 10 ppm, NO₃⁻ 15 ppm, Br⁻ 10 ppm, NO₂⁻ 30 ppm, PO₄³⁻ 30 ppm, SO₄²⁻ 40 ppm を含むサンプル液 100 ml

検出器: 電気伝導度検出器

また、先の測定とは別にカラムA 1.3 mM グルコン酸 / 1.3 mM ホウ酸 (pH 8.5) からなる溶離液を24時間2 ml/minの流速で通液し、ついで、1.1 mM Na₂CO₃ / 0.3 mM NaHCO₃ (pH

このものの一般式(I)で表わされる官能基は0 meq/g であつた。イオン交換機能を付与するために、このゲル粒子を8~12 μmに分級した(グリシル基量4.5 meq/g(塩酸-ジオキサン法による))。

分級したゲル粒子20gを0.5N硫酸200ml中で80℃5時間反応させ、ゲル粒子のグリシル基を加水分解して、1,2-ジオール構造を有するゲル粒子を得た(グリシル基0.0 meq/g(塩酸ジオキサン法による)カルボン酸量0.0 meq/g(中和適定による))。またこのものの水酸基は10 meq/g であつた(塩化アセチル化法による)。

1,2-ジオール構造を有する前記ゲル粒子2g、エチレングリコールジグリシルエーテル3g、水素化ホウ素ナトリウム20mg及び1N水酸化ナトリウム水溶液10mlを混合し、40℃で1.5時間反応させた。ついで、ろ過してゲルを採集し、メタノール500ml及び水500mlで洗浄した。このゲル粒子全量を水10g及びトリエチルアミン2gと混合し、40℃4時間反応させ、ろ過

9.0)からなる溶離液を2時間2 ml/minの流速で通液し、その後、クロマトグラムを測定した(第2図)。

クロマトグラム条件は前記と同じとした。

第1図と第2図との比較から、ホウ酸系溶離液すなわち1.3 mM グルコン酸 / 1.3 mM ホウ酸 (pH 8.5) 通液してもクロマトグラムに変化がない、すなわち耐ホウ酸性があることが分かつた。

比較例1

メタクリル酸グリシル160g、エチレングリコールジメタクリレート40g、酢酸ブチル200g及びアソビスイソブチロニトリル1.0gの混合物を0.1重量%のポリビニルアルコール(重合度1500)水溶液に懸濁させ、ホモミキサーを使用して高速攪拌下、室温で10分間ほど混合し、その後普通のプロペラ攪拌装置に移して80℃で6時間反応させて、水及び有機溶媒に不溶なゲル粒子を得た。このゲルをろ過して採集し、水2l、次いでメタノール2lで洗浄後風乾し、本発明の範囲外の樹脂粒子(ゲル粒子)を得た。

して採集した。

得られたゲル粒子(1)を内径5.0mm、長さ150mmのステンレスカラムに充てんしカラムBとし、クロマトグラムを測定した(第3図)。

クロマトグラム条件は前記のものと同じとした。

前記とは別に、前記カラムBに1.3 mM グルコン酸 / 1.3 mM ホウ酸 (pH 8.5) からなる溶離液を24時間2 ml/minの流速で通液し、ついで、1.1 mM Na₂CO₃ / 0.3 mM NaHCO₃ (pH 9.0) からなる溶離液を2時間2 ml/minの流速で通液し、その後、クロマトグラムを測定した(第4図)。

クロマトグラム条件は前記と同じものとした。

第3図と第4図との比較からカラムBは、ホウ酸系溶離液、すなわち1.3 mM グルコン酸 / 1.3 mM ホウ酸 (pH 8.5) 通液させるとクロマトグラムが変化し、ゲル粒子(1)の1,2-ジオール構造部と、ホウ酸が反応し、カラムの性能を劣下させ、耐ホウ酸性がないことが分かつた。

(発明の効果)

本発明の樹脂粒子は、疎水性が弱く、シラノ-

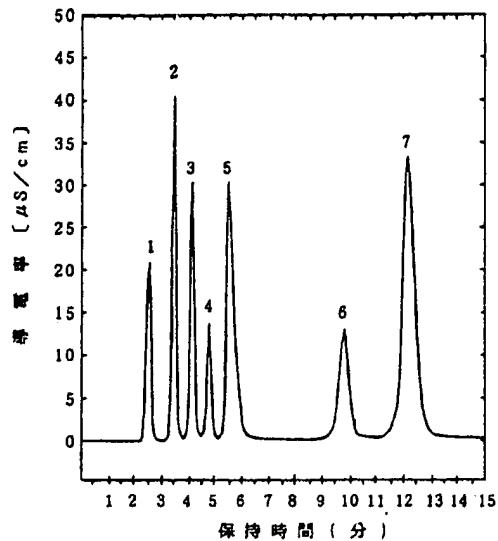
ル基の影響がなく、ホウ酸とも反応しない等の優れた特性を有するので、適用範囲及び適用条件裕度が広い液体クロマトグラフィ等に用いられるイオン交換樹脂の前駆体として有用である。

4. 図面の簡単な説明

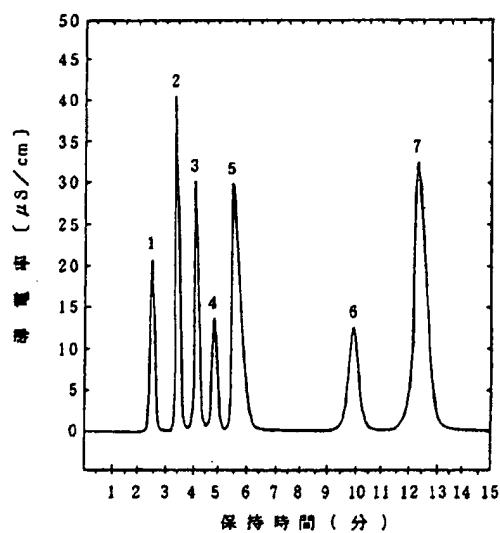
第1図は、実施例における樹脂粒子を充てん剤として用いたカラムAのクロマトグラムであり、第2図は、カラムAの耐ホウ酸性試験後のクロマトグラムであり、第3図は、比較例におけるゲル粒子を充てん剤として用いたカラムBのクロマトグラムであり、第4図は、カラムBの耐ホウ酸性試験後のクロマトグラムである。

符号の説明

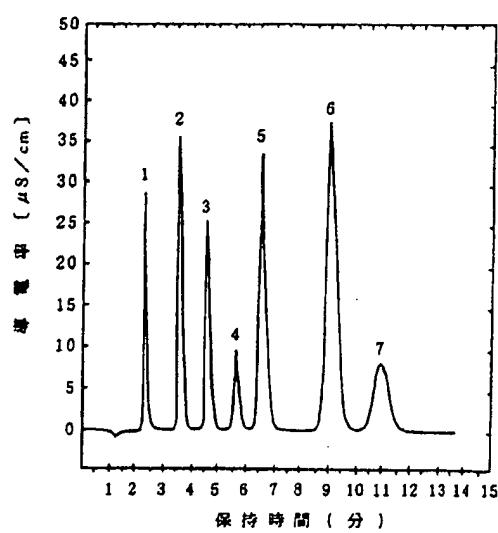
- 1 … フッ化物イオンの溶出ピーク
- 2 … 塩化物イオンの溶出ピーク
- 3 … 亜硝酸イオンの溶出ピーク
- 4 … 奥化物イオンの溶出ピーク
- 5 … 硝酸イオンの溶出ピーク
- 6 … リン酸イオンの溶出ピーク
- 7 … 硫酸イオンの溶出ピーク



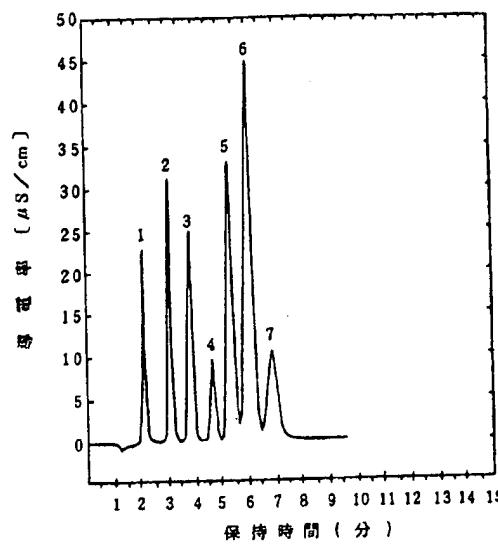
第 1 図



第 2 図



第 3 図



第 4 図